

555,347

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 11 日 (11.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/096750 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 201/08, 205/59 (74) 代理人: 河宮 治, 外(KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 I M P ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006055
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 27 日 (27.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-127030 2003 年 5 月 2 日 (02.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社上野製薬応用研究所 (KABUSHIKI KAISHA UENO SEIYAKU OYO KENKYUJO) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋 2 丁目 4 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上野 隆三 (UENO, Ryuzo) [JP/JP]; 〒6620038 兵庫県西宮市南郷町 1 0 - 2 7 Hyogo (JP). 北山 雅也 (KITAYAMA, Masaya) [JP/JP]; 〒6650881 兵庫県宝塚市山本東 3 - 1 1 - 1 4 Hyogo (JP). 若森 浩之 (WAKAMORI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6693105 兵庫県氷上郡山南町北太田 5 0 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING 3-NITRO-4-ALKOXYBENZOIC ACID

(54) 発明の名称: 3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a 3-nitro-4-alkoxybenzoic acid which comprises the step of reacting at a temperature of 30 to 100°C a mixture comprising a 4-alkoxybenzoic acid and nitric acid having a concentration of 40 to 80%, the nitric acid being contained in an amount at least 8 times by weight the amount of the 4-alkoxybenzoic acid.

(57) 要約: 4-アルコキシ安息香酸および4-アルコキシ安息香酸に対して8重量倍以上の濃度40~80%の硝酸を含む混合物を、30~100°Cの温度下で反応させる工程を含む、3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の製造方法を提供する。



WO 2004/096750 A1

明 細 書

3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の製造方法

5 技術分野

本発明は、4-アルコキシ安息香酸の選択的な3位ニトロ化による、3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の製造方法に関する。

背景技術

3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸は、染料、顔料、医薬品などの製造のための中間体として重要な化合物である。特に3-ニトロ-4-メトキシ安息香酸（以下、3-ニトロアニス酸と称する）は、アゾ色素の合成においてジアゾ成分として広く使用される、Red KD Base (DB-40)、Red KL Base (DB-20) などの製造のための中間体として重要な化合物である。

15 一般に、4-アルコキシ安息香酸などの芳香族化合物のニトロ化は、濃硝酸と濃硫酸の混合物である混酸を用いて実施されている。

しかし、一般に行われている混酸によるニトロ化反応では、反応条件によっては、ジニトロ化合物などの副生成物が生成する。したがって、工業的規模で用いるために満足できるものではない。さらにこのような混酸を用いた方法では、多量の廃棄硫酸が生じ、環境に影響を与える可能性がある。

20 例えば、従来の4-アルコキシ安息香酸の3位ニトロ化による3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の製法としては、ニトロ化反応に不活性な四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素系の溶媒中にて、濃度60%の硝酸をニトロ化剤に用い、触媒量の硫酸の存在下にニトロ化を行う方法が知られている（亀尾貴、平嶋恒亮、「2, 3の芳香族化合物の不活性溶媒中での硝酸ニトロ化」、科学と工業、1985年、第59巻、第2号、p. 49-53）。

25 かかる方法は、ハロゲン化炭化水素系の溶媒を使用するため、環境面への影響が問題となる。また硫酸と硝酸を混合するため、反応物の再利用（即ち、ニトロ化剤である硝酸の回収）が困難である。また、酸性廃液が多量に出るという問題もある。

また、硫酸と 4-アルコキシ安息香酸の混合物に硝酸を滴下し、10℃以下の冷却下でニトロ化反応を行う方法が知られている（特開昭55-31045号公報）。

この方法は、ニトロ化反応後に反応物を多量の冷水と混合し、3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸を析出させた後に回収することを含む。したがって、硫酸と硝酸を含む希薄な酸性廃水が多量に生じるという問題を有する。このような希薄な酸性廃水からニトロ化剤である硝酸を再利用のために回収するのは困難である。

さらに、ジニトロ化などの副反応を抑制するため低温で反応を行うために、反応に長時間を要する。また、工業的に製造する場合には冷媒の冷却に多大なエネルギーが必要である。

発明の開示

本発明の目的は、大量の硫酸と硝酸からなる酸性廃水を生じることなく、またハロゲン化炭化水素などの溶媒を使用することなく、かつジニトロ化合物などの副生成物を生じない、3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸を高収率で製造する方法を提供することにある。

本発明は、4-アルコキシ安息香酸および4-アルコキシ安息香酸に対して8重量倍以上の濃度40～80%の硝酸を含む混合物を、30～100℃の温度下で反応させる工程を含む、3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の製造方法を提供する。

また、本発明は、上記方法によって得られた反応物を冷却する工程、および、析出した3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸を分離回収する工程を含む、3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の製造方法を提供する。

また、本発明は、上記方法によって得られた反応物を昇温し均一な溶解液を得る工程、該溶解液を冷却する工程、および、析出した3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸を分離回収する工程を含む、3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の製造方法を提供する。

さらに、本発明は、上記方法によって得られた反応物を冷却する工程、析出した3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸を液相から分離し、液相を回収する工程、

および液相中の硝酸濃度を40～80％に調整し、反応に再利用する工程を含む、3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の製造方法を提供する。

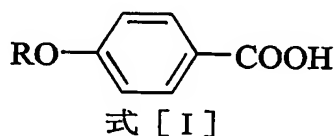
本発明の方法により、ハロゲン化炭化水素系溶媒などを用いることなく、また硫酸と硝酸からなる酸性廃水を生じることなく、高収率、高純度で3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の製造が可能となる。

さらに、本発明の方法においては、4-アルコキシ安息香酸が選択的にモノニトロ化され、ジニトロ化合物などの副生成物が実質的に生じないか、あるいは生じるとしてもわずかである。

発明を実施するための最良の形態

本明細書において、「硝酸の濃度」は硝酸水溶液中の硝酸の濃度（重量％）を示す。

本発明の方法における原料としては下記式〔I〕で表される4-アルコキシ安息香酸が用いられる。好ましくは、4-メトキシ安息香酸（以下、アニス酸と称する）、4-エトキシ安息香酸、4-n-プロピルオキシ安息香酸、4-イソプロピルオキシ安息香酸、4-n-ブトキシ安息香酸などが用いられ、特に好ましくはアニス酸が用いられる。



〔上記式中、Rは置換基を有してもよい、炭素原子数1～6個を有する直鎖または分岐鎖の飽和アルキル基を意味する。置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、カルボニル基、チオカルボニル基などが挙げられる〕。

本発明に用いる硝酸の濃度は、40～80％が好ましく、50～60％が特に好ましい。硝酸の濃度が80％よりも高ければ、副生成物が増加する問題が生じる。また、硝酸の濃度が40％よりも低ければ、反応に時間を要する。さらに、原料の転化率が低下し、それに伴い原料が目的物へ混入する可能性がある。

本発明の方法において、硝酸の使用量は4-アルコキシ安息香酸に対し8重量倍以上が好ましく、10～20重量倍が特に好ましい。使用量が8重量倍より少

ない場合は、均一な攪拌が困難であり、反応に時間を要する。また、副生成物の増加や、収率の低下などの問題が生じる可能性がある。なお、硝酸の使用量を20重量倍より多くしてもよいが、20重量倍以下の量を用いた場合より高い効果が得られるわけではない。また、反応器の利用効率の点などから、コスト高となる。

本発明の方法において、反応温度は30～100℃が好ましく、60～95℃が特に好ましい。この温度範囲においては、効率的に選択的なモノニトロ化反応が進行する。反応温度が30℃より低い場合は反応の進行が遅く、製造効率が低下する。反応温度が100℃より高ければ、副生成物が増加したり、脱炭酸が起こるため反応物が発泡するなどの問題が生じる。

硝酸濃度、原料に対する硝酸の倍率、および反応温度にも影響されるが、本発明の製法によるニトロ化反応は、0.2～2時間行うのが好ましい。

本発明の方法は、いかなる圧力条件下においても実施可能であるが、通常、大気圧下で行うのが好ましい。

このようにして得られた3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸は、反応後に反応物を冷却することにより、結晶として析出される（晶析）。反応物の冷却による3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の晶析は、反応後の懸濁液の状態から開始すればよい。または、反応後に反応物（懸濁液）を昇温し均一な溶解液とした後に冷却して晶析を行っても良い。後者の場合、限定的ではないが、80～90℃に昇温すればよい。この場合、再結晶による精製効果により、より高品質の3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸が得られる。

反応後、冷却晶析された3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸は、遠心分離、フィルタープレスなどの常法により、液相と分離・回収される。

分離により得られた液相は、濃縮や、高濃度の硝酸の添加により、本発明の方法において用いられる好適な硝酸濃度に調整された後に再び反応に使用することができる。

なお、本発明の方法においては硫酸や有機溶媒を使用しないため、液相中の硝酸を分離精製する必要はない。したがって、効率的に硝酸の再利用が行われる。

液相より分離された3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸は、高収率かつ高純

度であり、水洗、乾燥された後に製品化され、これは、染料、顔料、医薬品などの製造のための中間体として好適に利用される。

なお、本発明の製造方法は、回分式でも連続式でも実施可能である。

産業上の利用の可能性

- 5 本発明の方法により得られる 3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸は、染料、顔料、医薬品などの製造のための中間体として好適に利用される。

実施例

以下、実施例および比較例により本発明を詳細に説明する。

- 10 実施例、比較例において、得られた結晶の 3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の純度は、高速液体クロマトグラフィーにより分析した。

(実施例 1)

本発明の方法による 3-ニトロアニス酸の製造例

- 15 アニス酸 10 g を 60%硝酸 140 g に懸濁し、これを 90℃まで 30 分で昇温しアニス酸を完全に溶解し、この温度で、30 分攪拌し反応を完了させた。その後の溶液状態の反応物を徐々に室温まで冷却し、結晶を析出させた。析出した結晶をろ過により回収し、得られた結晶を十分に水洗した後に乾燥し、白色結晶 11.5 g を得た（収率 88.5%）。得られた結晶の 3-ニトロアニス酸の純度は 99.6%であった。

- 20 本発明の方法により、高収率、高純度で 3-ニトロアニス酸を得ることができた。

(実施例 2)

実施例 1 で得られた液相を本発明による製造方法に適応した例

- 25 実施例 1 で生成した 3-ニトロアニス酸をろ過し、回収した後の残存液相に、98%硝酸を適当量加えて、硝酸濃度を 60%に調整した。この濃度調整された液相 141.1 g にアニス酸 8.9 g を加えて懸濁し、以下実施例 1 と同様にして白色結晶 11.6 g を得た。加えたアニス酸に対する収率は 99.4%であった。このように残存液相を濃度調整して再利用することによって実質的に 100%に近い収率で 3-ニトロアニス酸を得ることが可能であった。

また、得られた結晶の 3-ニトロアニス酸の純度は 99.5%であった。

本発明の方法においては、反応後の液相を再利用することで効率良く 3-ニトロアニス酸を得ることができた。

(実施例 3)

本発明の方法による 4-エトキシ-3-ニトロ安息香酸の製造例

- 5 実施例 1 で用いたアニス酸を、4-エトキシ安息香酸 10.9 g に代えることの
他は、実施例 1 と同様にして、白色結晶 12.2 g を得た（収率 87.8 %）。
得られた結晶の 4-エトキシ-3-ニトロ安息香酸の純度は 99.4 % であった。

(実施例 4)

本発明の方法による 4-n-プロピルオキシ-3-ニトロ安息香酸の製造例

- 10 実施例 1 で用いたアニス酸を、4-n-プロピルオキシ安息香酸 11.8 g に
代えることの他は、実施例 1 と同様にして、白色結晶 11.2 g を得た（収率 7
5.7 %）。得られた結晶の 4-n-プロピルオキシ-3-ニトロ安息香酸の純
度は 99.2 % であった。

(実施例 5)

- 15 本発明の方法による 4-イソプロピルオキシ-3-ニトロ安息香酸の製造例

実施例 1 で用いたアニス酸を、4-イソプロピルオキシ安息香酸 11.8 g に
代えることの他は、実施例 1 と同様にして、白色結晶 11.8 g を得た（収率 7
9.8 %）。得られた結晶の 4-イソプロピルオキシ-3-ニトロ安息香酸の純
度は 99.4 % であった。

- 20 (実施例 6)

本発明の方法による 4-n-ブトキシ-3-ニトロ安息香酸の製造例

- 実施例 1 で用いたアニス酸を、4-n-ブトキシ安息香酸 12.7 g に代える
ことの他は、実施例 1 と同様にして、白色結晶 11.9 g を得た（収率 76.
2 %）。得られた結晶の 4-n-ブトキシ-3-ニトロ安息香酸の純度は 99.
25 2 % であった。

(比較例 1)

低濃度の硝酸を用いた例

実施例 1 で用いた硝酸を、30%硝酸 200 g に代えること、および 90℃で
の攪拌時間を 5 時間とするものの他は、実施例 1 と同様にして白色結晶 7.8 g

を得た。得られた結晶の3-ニトロアニス酸の純度は90%であり、不純物として未反応の原料のアニス酸を10%含むものであった。

硝酸濃度が低い場合は、結晶の純度が低く、本発明の方法に比べて反応効率も低かった。

5 (比較例2)

高濃度の硝酸を用いた例

実施例1で用いた硝酸を、98%硝酸140gに代えること、および反応温度を80℃とする他のことは、実施例1と同様にして、白色結晶7.2gを得た。しかし、この結晶中には、目的の3-ニトロアニス酸は含まれず、2,4-ジニ
10 トロアニソールおよび2,4-ジニトロフェノールなどの脱炭酸を経て生成した化合物が主成分であった。

硝酸濃度が高い場合は、選択的なモノニトロ化反応による目的生成物が得られなかった。

(比較例3)

15 混酸を用いて室温で反応させた例

アニス酸10gを98%硫酸45gに懸濁し、氷冷した。これに60%硝酸8.4gおよび98%硫酸8.0gからなる混酸を約20分かけて、滴下した。滴下終了後、室温にて約1時間攪拌して、反応を完了させた。反応物を氷水200g中に注ぎ入れ、析出した結晶をろ過により回収した。十分水洗した後、乾燥して、
20 肌色結晶11.9gを得た。得られた結晶の3-ニトロアニス酸の純度は70%であり、不純物として、2,4-ジニトロアニソールなどを含んでいた。

得られた結晶の純度は低く、ろ過後の残存液相は再利用不可能なものであった。

(比較例4)

混酸を用いて冷却下で反応させた例

25 アニス酸10gを98%硫酸200gに溶解し、-5℃以下に冷却した。これに60%硝酸6.6gおよび98%硫酸50gからなる混酸を約45分かけて滴下した。このとき、発熱によって反応物の温度が0℃を超えることのないよう注意した。滴下終了後、約-5℃を保持しながら、1時間攪拌し反応を完了させた。反応物を氷500g中に注ぎ入れ、析出した結晶をろ過により回収した。十分に

水洗した後、乾燥して、白色結晶 12.6 g を得た。得られた結晶の 3-ニトロアニス酸の純度は 95% であった。

得られた結晶の純度は低く、ろ過後の残存液相は再利用不可能なものであった。

請 求 の 範 囲

1. 4-アルコキシ安息香酸および4-アルコキシ安息香酸に対して8重量倍以上の濃度40～80%の硝酸を含む混合物を、30～100℃の温度下で反応させる工程を含む、3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の製造方法。
2. さらに、得られた反応物を冷却する工程、および、析出した3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸を分離回収する工程を含む、請求項1記載の3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の製造方法。
3. さらに、得られた反応物を昇温し均一な溶解液を得る工程、該溶解液を冷却する工程、および、析出した3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸を分離回収する工程を含む、請求項1記載の3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の製造方法。
4. さらに、得られた反応物を冷却する工程、析出した3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸を液相から分離し、液相を回収する工程、および、液相中の硝酸濃度を40～80%に調整し、反応に再利用する工程を含む、請求項1記載の3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の製造方法。
5. 4-アルコキシ安息香酸が、4-メトキシ安息香酸、4-エトキシ安息香酸、4-n-プロピルオキシ安息香酸、4-イソプロピルオキシ安息香酸および4-n-ブトキシ安息香酸からなる群から選択される、請求項1から4のいずれかに記載の3-ニトロ-4-アルコキシ安息香酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07C201/08, 205/59

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07C201/08, 205/59

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CASREACT (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PITCHUMANI, K. et al., 'Clay catalysed nitro decarboxylation of aromatic acids' Catalysis Letters, 1993, Vol.21, pages 157 to 163	1-5
Y	JP 49-56944 A (Farbwerke Hoechst AG. vormalig Meister Lucius & Bruning), 03 June, 1974 (03.06.74), Claims; examples 1 to 10 & DE 2242512 A1 & GB 1390158 A & US 3929864 A	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 July, 2004 (14.07.04)

Date of mailing of the international search report
10 August, 2004 (10.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07C201/08, 205/59		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07C201/08, 205/59		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CASREACT (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	PITCHUMANI, K. et al. 'Clay catalysed nitrodecarboxylation of aromatic acids' Catalysis Letters, 1993, Vol. 21, p. 157-163	1-5
Y	JP 49-56944 A (フアルブウエルケ、ヘキスト、アクチエンゲゼル シヤフト、フオルマルス、マイステル、ルチユウス、ウント、ブリ ユニング) 1974. 06. 03, 特許請求の範囲, 例 1-10 & DE 2242512 A1 & GB 1390158 A & US 3929864 A	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14. 07. 2004	国際調査報告の発送日 10. 8. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉良 優子	4H 3036
電話番号 03-3581-1101 内線 3443		